

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-172026

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl. C04B 35/48

(21)Application number : 05-071123

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD
NIIHARA KOICHI

(22)Date of filing : 04.03.1993

(72)Inventor : YAMAZAKI KEIICHI
NAWA MASAHIRO
NIIHARA KOICHI
NAKAHIRA ATSUSHI
SEKINO TORU

(30)Priority

Priority number : 04250863 Priority date : 21.09.1992 Priority country : JP

(54) SINTERED COMPACT OF ZIRCONIA-BASED COMPLEX CERAMIC AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the strength and toughness of a zirconia-based ceramic sintered compact.

CONSTITUTION: This zirconia-based complex ceramic sintered compact has a metallic phase, having a higher melting point than the sintering temperature of zirconia and composed of a particle group of at least one or more elements selected from elements belonging to groups IVa, Va and VIa of the periodic table as the second phase in a partially stabilized zirconia containing 1.5-4.5mol% Y₂O₃. The method for producing this sintered compact is to sinter a mixture of a component capable of producing the partially stabilized zirconia containing 1.5-4.5mol% Y₂O₃ with a component, having a higher melting point than the sintering temperature of the zirconia and capable of producing the at least one or more elements selected from elements belonging to the groups IVa, Va and VIa of the periodic table.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2651332

[Date of registration] 16.05.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172026

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/48

C

審査請求 未請求 請求項の数29(全 29 頁)

(21)出願番号 特願平5-71123

(22)出願日 平成5年(1993)3月4日

(31)優先権主張番号 特願平4-250863

(32)優先日 平4(1992)9月21日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(71)出願人 591013230

新原 皓一

大阪府枚方市香里ヶ丘9-7-1142

(72)発明者 山崎 圭一

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 名和 正弘

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 佐藤 成示 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジルコニア系複合セラミック焼結体及びその製法

(57)【要約】

【目的】 ジルコニア系セラミック焼結体の強度と靱性を高めること。

【構成】 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニアに、第2相として、前記ジルコニアの焼結温度よりも高い融点を持ち、且つ周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の粒子群よりなる金属相を有するジルコニア系複合セラミック焼結体。そして、この焼結体の製法は、 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニアを生成する成分と、前記ジルコニアの焼結温度よりも高い融点を持ち、且つ周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分との混合物を焼結する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニアに、第2相として、前記ジルコニアの焼結温度よりも高い融点を持ち、且つ周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の粒子群よりなる金属相を有することを特徴とするジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項2】 上記金属相の一部が、部分安定化ジルコニアの結晶粒子内に存在する請求項1記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項3】 上記部分安定化ジルコニアの粒子の一部が、金属相の結晶粒子内に存在する請求項1又は2記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項4】 上記複合セラミック焼結体中のジルコニアの結晶相が、主として正方晶からなる請求項1乃至3いずれか記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項5】 上記複合セラミック焼結体中のジルコニアの結晶粒子径が、1.5 μm 以下であり、かつ金属相が平均粒子径2 μm 以下の粒子群からなる請求項1乃至4いずれか記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項6】 上記複合セラミック焼結体中の金属相の含有量が0.5～80容量%である請求項1乃至5いずれか記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項7】 第3相として、前記ジルコニアより高い硬度を持ち、且つAl、 O_2 、SiC、Si、N、若しくはB、C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上の粒子のセラミック相を有することを特徴とする請求項1乃至6いずれか記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項8】 上記第3相のセラミック相の粒子の一部が、部分安定化ジルコニアの結晶粒子内に存在する請求項7記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項9】 上記第3相のセラミック相の粒子の一部が、金属相の結晶粒子内に存在する請求項7又は8記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項10】 上記複合セラミック焼結体中のセラミック相が平均粒子径2 μm 以下の粒子群からなる請求項7乃至9いずれか記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項11】 請求項7の複合セラミック焼結体中の金属相の含有量が0.5～80容量%、及びセラミック相の含有量が80容量%以下であり、且つ前記金属相とセラミック相の含有量の総和が80容量%以下である請求項7乃至10いずれか記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項12】 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニアを生成する成分と、前記ジルコニアの焼結温度よりも高い融点を持ち、且つ周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なく

とも一種以上の元素を生成する成分との混合物を焼結することを特徴とするジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項13】 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニアを生成する成分と、前記ジルコニアの焼結温度よりも高い融点を持ち、且つ周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分と共に、前記ジルコニアマトリックスより高い硬度を持ち、且つAl

10 O_2 、SiC、Si、N、若しくはB、C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上を生成する成分の混合物を焼結することを特徴とする請求項12記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項14】 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末と、平均粒子径が1 μm 以下の周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属粒子を0.5～80容量%含む混合粉末を焼結することを特徴とする請求項12記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項15】 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末と、平均粒子径が1 μm 以上の周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属粒子を乾式混合して得られた調合粉末を焼結することを特徴とする請求項12記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

30 【請求項16】 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末の表面、又は前記の部分安定化ジルコニア粉末を造粒した顆粒粉末の表面に、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属を被覆させた複合粉末を粉砕して得られた粉末を焼結することを特徴とする請求項12又は13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

40 【請求項17】 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末と、平均粒子径が1 μm 以下の周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属粒子を0.5～80容量%含む、平均粒子径が1 μm 以下のAl、 O_2 、SiC、Si、N、若しくはB、C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上のセラミックの粒子を80容量%以下含む、且つ金属粒子とセラミック粒子の含有量の総和が80容量%以下の混合粉末を焼結することを特徴とする請求項13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

50 【請求項18】 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む

部分安定化ジルコニア粉末と、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属酸化物、又は水酸化物を含む混合粉末を還元焼結することを特徴とする請求項12又は13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項19】 請求項18の混合粉末を乾式混合により粉碎した後、還元焼結することを特徴とする請求項18記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項20】 周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分、及び部分安定化ジルコニアを生成する成分として、これら元素の金属塩の水溶液に、 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末を添加した混合物を用い、この混合物にアルカリ性水溶液を加えて沈澱物を得た後、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする請求項12又は13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項21】 周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分、 Al_2O_3 を生成する成分、及び部分安定化ジルコニアを生成する成分として、これら元素の金属塩とアルミニウム塩の水溶液に、 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末を添加した混合物を用い、この混合物にアルカリ性水溶液を加えて沈澱物を得た後、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする請求項13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項22】 周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分、及び部分安定化ジルコニアを生成する成分として、これら元素の金属塩の水溶液と、 ZrO_2 に対して Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含有するよう調合したイットリウム塩の水溶液、及び、ジルコニウム塩の水溶液を混合した混合溶液を用い、この混合溶液にアルカリ性水溶液を加えて沈澱物を得た後、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする請求項12又は13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項23】 周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分、部分安定化ジルコニアを生成する成分、及び Al_2O_3 を生成する成分として、これら元素の金属塩の水溶液、 ZrO_2 に対して Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含有するよう調合したイットリウム塩の水溶液、ジルコニウム塩の水溶液、及び、アルミニウム塩の水溶液を混合した混合溶液を用い、この混合溶液にアルカリ性水溶液を加えて沈澱物を得た後、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする請求項13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体

の製法。

【請求項24】 周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分、及び部分安定化ジルコニアを生成する成分として、これら元素の金属のアルコキシドの有機溶液と、 ZrO_2 に対して Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含有するよう調合したイットリウム塩の水溶液、及び、ジルコニウム塩の水溶液を用い、これらを混合することにより加水分解し、次いでアルカリ性水溶液を加えて沈澱物を得た後、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする請求項12又は13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項25】 周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分、部分安定化ジルコニアを生成する成分、及び Al_2O_3 を生成する成分として、これら元素の金属のアルコキシドの有機溶液と、 ZrO_2 に対して Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含有するよう調合したイットリウム塩の水溶液、ジルコニウム塩の水溶液、及び、アルミニウム塩の水溶液、又はアルコキシドの有機溶液を用い、これらを混合することにより加水分解し、次いでアルカリ性水溶液を加えて沈澱物を得た後、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする請求項13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項26】 周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分、及び部分安定化ジルコニアを生成する成分として、これら元素の金属のアルコキシドの有機溶液に、 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末を添加した混合物を用い、この混合物を加水分解し、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする請求項12又は13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項27】 周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分、 Al_2O_3 を生成する成分、及び部分安定化ジルコニアを生成する成分として、これら元素の金属のアルコキシドとアルミニウムのアルコキシドの有機溶液に、 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末を添加した混合物を用い、この混合物を加水分解し、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする請求項13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項28】 周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分、及び部分安定化ジルコニアを生成する成分として、これら元素の金属のアルコキシドの有機溶液と、 ZrO_2 に対して Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含有するよう調合したイットリウムのアルコキシドの有

機溶液、及び、ジルコニウムのアルコキシドの有機溶液を混合した混合溶液を用い、この混合溶液を加水分解し、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする請求項12又は13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項29】 周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分、Al₂O₃を生成する成分、及び部分安定化ジルコニアを生成する成分として、これら元素の金属のアルコキシドの有機溶液、アルミニウムのアルコキシドの有機溶液、ZrO₂に対してY₂O₃を1.5～4.5モル%含有するよう調合したイットリウムのアルコキシドの有機溶液、及び、ジルコニウムのアルコキシドの有機溶液を混合した混合溶液を用い、この混合溶液を加水分解し、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする請求項13記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、例えば構造用材料などに好適なジルコニア系複合セラミック焼結体及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】セラミックは、その優れた耐熱性、耐摩耗性及び耐食性を有する点で、自動車エンジン用ターボチャージャーロータ、種々の刃物類、軸受け及びメカニカルシール等の機械部品、切削バイト、ドリル工具、粉碎メディア、光コネクタフェルール、ダイス、鋸等の幅広い用途で使用されつつある。しかし、セラミックは本来共有結合性やイオン結合性が強く、金属材料のように転位または塑性変形等を示さないため、クラックの先端の応力集中を緩和できず、材料中の微細な欠陥や表面傷を起点として容易に破断してしまう。このようにセラミックは靱性が低く非常に脆いため、大型の部品や複雑な形状を有する部品の構成材料としては適切でなく、自ずと成形品の形状や寸法などに制限が加わるのが実情である。

【0003】そこで、このセラミックの脆さを改善するために、セラミック焼結体のマトリックスに第2相として粒子、ウィスカーあるいは長繊維等を分散させて複合化し、靱性の向上をはかる試みがなされている。これらの試みはマトリックスに第2相として各種の形状の分散相をミクロンレベルで分散させたマイクロ複合材の範疇に属するものであり、例えば粒子、ウィスカー等で複合化した系では、6～8MPa^{1/2}程度の靱性値を、また、SiC等の長繊維で複合化した系では、20～30MPa^{1/2}にも及ぶ高い靱性値を達成している。しかし、強度については、ミクロンレベルの第2相の添加が、マトリックスの破壊源の増大をもたらす場合が多く、セラミックマトリックス単体の5～6割程度の向上

に留まっており、さらなる強度の向上が望まれている。

【0004】セラミックの粒界を複合化した、上記のマイクロ複合材に対し、セラミック粒子内に第2相としてナノメータサイズの粒子を分散させたナノ複合材が作製され、強度、高温強度、並びにクリープ特性などの機械的特性が、通常のマイクロ複合材に比べ、大幅に改善されることが報告されている。しかし、この場合の靱性の向上は、マイクロ複合材に比較して小さく、セラミックマトリックス単体の3～4割程度の向上に留まっており、さらなる靱性の向上が望まれている。

【0005】このように、セラミック／セラミック系複合材においては、強度及び靱性を共に改善したものは得られておらず、強度及び靱性を共に改善したものの開発が期待されている。

【0006】一方、安定化剤としてY₂O₃を添加した部分安定化ジルコニア焼結体は、クラック先端の応力場において、正方晶から単斜晶への応力誘起変態を生ずるため、他のアルミナ、窒化珪素、炭化珪素などのセラミックに比べ、高強度及び高靱性であるという性質を有している。しかし、実用面においては、100～300℃付近で長時間保持した場合に、正方晶から単斜晶への相転移にもとづく強度低下を示すなどの問題点がある。そこで、ジルコニアマトリックスにアルミナ粒子を分散させて複合化することにより、ジルコニア単体に比べると、前記の100～300℃付近で長時間保持した場合の強度低下の抑制及び大幅な強度の改善がされたものが得られているが、靱性の改善は未だ充分でなく、靱性の改善された複合材の出現が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、上記の事情に鑑み、高強度及び高靱性を有するジルコニア系複合セラミック焼結体及びその製法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係るジルコニア系複合セラミック焼結体は、Y₂O₃を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニアに、第2相として、前記ジルコニアの焼結温度よりも高い融点を持ち、且つ周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の粒子群よりなる金属相を有することを特徴とする。

【0009】本発明の請求項12に係るジルコニア系複合セラミック焼結体の製法は、Y₂O₃を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニアを生成する成分と、前記ジルコニアの焼結温度よりも高い融点を持ち、且つ周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分との混合物を焼結することを特徴とする。

【0010】以下、この発明を詳細に説明する。本発明のジルコニア系複合セラミック焼結体は、部分安定化ジ

ルコニアと金属相を有する。

【0011】上記部分安定化ジルコニアは、 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含んでいることが重要である。この範囲であれば、ジルコニアは主として正方晶、又は正方晶と単斜晶あるいは立方晶との混合相からなり、高い強度が得られる。さらには、正方晶の安定化並びに単斜晶及び立方晶の抑制の観点から、 Y_2O_3 を1.6～3.2モル%含むようにすることがより好ましい。 Y_2O_3 が1.5モル%より少ないと、準安定相である正方晶化が不十分となり、また、4.5モル%を越えると、立方晶の量が増加し、その結果十分な強度が得られなくなるので好ましくない。また、その他の安定化剤（例えば MgO 、 CaO 、 CeO_2 など）を Y_2O_3 と併用してもかまわない。

【0012】 Y_2O_3 を安定化剤とした部分安定化ジルコニアの粉末を得る方法としては、安定化剤である Y_2O_3 粉末とジルコニアの粉末とを混合する方法、あるいは、例えば $YC1_3 \cdot 6H_2O$ と $ZrOC1_2 \cdot 8H_2O$ とを含む水溶液を用いて湿式合成法により粉末を得る方法等がある。この発明の部分安定化ジルコニアの粉末は常圧焼結、加圧焼結等により緻密化されるものであるが、部分安定化ジルコニアの原料の粉末の平均粒子径としては $0.5 \mu m$ 以下が好ましい。この部分安定化ジルコニアの原料の粉末の平均粒子径が $0.5 \mu m$ を越えると、焼結温度が高くなり、焼結体の結晶粒子径が粗大なものとなり易く、焼結後のジルコニアの正方晶の安定性を低下させるため好ましくない。焼結体中のジルコニアの平均結晶粒子径が粗大化すると正方晶の安定性を低下させるので、この平均結晶粒子径は $1.5 \mu m$ 以下であることが好ましい。

【0013】金属相については焼結後に微粒子群として分散するためには、金属相を構成する金属種はジルコニアの焼結温度より高い融点を有するものに限定される。この金属種としては、周期律表のIVa族に属する元素であるTi、Zr、Hf及びVa族に属する元素であるV、Nb、Ta及びVIa族に属する元素であるCr、Mo、Wの中から選ばれた少なくとも一種以上の元素が用いられる。なお、上記金属相の出発原料としては、金属単体、金属の酸化物、金属の水素化物、金属のアルコキシド、又は金属の塩が用いられる。そして、金属相の原料の粒子径については、焼結体中の金属相がジルコニアの破壊源の増大をもたらさないように、微細であることが好ましく、平均粒子径として $1 \mu m$ 以下が適している。さらに、焼結過程で金属相の一部が部分安定化ジルコニアの結晶粒子内に取り込まれるためには、金属相の原料の粒子径は $0.2 \mu m$ 以下がより適している。

【0014】さらに、上記ジルコニアと上記金属相と共に、セラミック相を第3相として有することが好ましい。このセラミック相は、前記ジルコニアより高い硬度を持ち、且つ Al_2O_3 、 SiC 、 Si 、 N 、若しく

はB、C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上の粒子が用いられる。なお、 Al_2O_3 は出発原料として、 Al_2O_3 の粉末のほかにアルミニウムの塩やアルコキシドを用いてもよい。このセラミック相の原料の粒子径については、上述の金属相の原料と同様に焼結体中のセラミック相がジルコニアの破壊源の増大をもたらさないように、微細であることが好ましく、平均粒子径として $1 \mu m$ 以下が好ましい。より好ましくは $0.2 \mu m$ 以下である。なお、セラミック相のセラミック粒子は部分安定化ジルコニアの強度、及び硬度の向上に寄与する反面、セラミック粒子のみでは靱性を下げるので、金属粒子と併用することにより靱性を保持できる。

【0015】本発明のジルコニア系複合セラミック焼結体を構成する部分安定化ジルコニアに対する金属相の含有量は0.5～80容量%であることが好ましく、さらに好ましくは5～70容量%である。すなわち、金属相が5容量%以下では強度及び靱性向上の効果が少ない。

一方、金属相の含有量が増加するにつれてジルコニア粒界に存在する金属粒子の他に、一部の金属粒子はジルコニア粒子内に分散した組織となり、強度が大幅に増加する。さらに、金属相の含有量が増加すると、金属粒子が個々に点在する状態から、次第に金属粒子同士のネッキングが認められる状態になる。金属相の含有量が40容量%以上になると一部の金属粒子数個がジルコニア粒界に集合した細長く伸びた連続相を形成し、それらが点在した組織となる。この連続した金属相の形成により、複数の金属粒子が個々に点在する金属粒子群の組織に比べ、クラック先端が金属粒子を貫通する確率が増え、金属相の塑性変形能による応力緩和機構に基づき、飛躍的に靱性が改善される。なお、この連続した金属相の存在は、ジルコニアの破壊源寸法の増大をもたらすことが懸念されるが、連続した金属相の一次粒子径を $2 \mu m$ 以下におさえることにより、強度低下を最小限にとどめることができる。金属分散相の含有量が60容量%以上になると、分散相である金属粒子内に逆にジルコニア粒子が取り込まれた組織も認められ、高強度が維持される。しかし、金属相の含有量が90容量%を越えると金属相がマトリックスとなり、その結果、部分安定化ジルコニアによる応力誘起相転移による強化機構が有効に作用しなくなり著しい強度劣化を示すようになる。

【0016】この発明でいう金属粒子群とは、個々に点在する複数の金属粒子だけでなく、ネッキングが認められるものや細長く伸びた連続相を形成している金属相をも含む複数の金属粒子を総称してしている。

【0017】なお、ジルコニア系複合セラミック焼結体に、第3相としてセラミック相を有する場合、このセラミック相の含有量は、80容量%以下が好ましく、且つ上記金属相との含有量の総和は80容量%を越えないこ

とが好ましい。

【0018】次にこの発明に係るジルコニア系複合セラミック焼結体の強靱化の改善効果のメカニズムについて考察を加える。

【0019】マトリックスを構成する Y_2O_3 系部分安定化ジルコニアセラミックの粒界、一部粒内に分散された微細な金属粒子群、及びセラミック相のセラミック粒子は、焼結の過程でジルコニアセラミックの粒成長を抑制する作用を有し、その結果、マトリックスは微細な組織で構成され、破壊源寸法の減少、及び焼結後のジルコニアの正方晶の安定化をもたらす、強度及び硬度が大幅に上昇する。加えて、ジルコニア粒子が、均一に分散した金属微粒子群あるいはセラミック粒子に取り囲まれた組織を形成することにより、ジルコニア粒子内にはジルコニアと金属相あるいはセラミック相との熱膨張係数のミスマッチに由来する残留応力場が形成され、これによりジルコニア粒子自身が大幅に強化される。すなわち、ジルコニアセラミックと金属粒子あるいはセラミック粒子との熱膨張のミスマッチにより、焼結後の冷却過程において、ジルコニア粒子内、及び金属相の微粒子あるいはセラミック相のセラミック粒子の周辺には残留応力場が形成され、この残留応力場の相互作用により、ジルコニア内には転位が発生しやすくなるからである。ジルコニア結晶粒内には、これらの転位がバイルアップしたサブグレインバウンダリーが形成され、ジルコニア粒子は、実際の結晶粒子径よりも転位により分割された小さな粒子として作用し、組織が細分化される。このサブグレインバウンダリーの形成は、結晶粒内組織の微細化に加え、ジルコニアの正方晶から単斜晶への応力変態を開始する臨界応力を著しく上昇させる効果を有し、その結果、一層の強度改善が達成される。さらに、ジルコニア結晶粒子内に数十ナノオーダーの超微細な金属粒子及びセラミック粒子を複合化させた組織が共存すると、ジルコニア結晶粒子内に前述した熱膨張係数のミスマッチに由来する残留応力場をより有効に導入することができ、さらなる強度改善が達成される。すなわち、ジルコニア粒界にセラミック粒子が分散した焼結体では、硬度は複合則に従って増加するのに対し、ジルコニア粒内にセラミック粒子が分散した焼結体では、ジルコニア粒内のセラミック粒子がジルコニア粒内の転位の移動をピン止めすることにより、複合則から導かれる以上の高硬度が得られる。一方、金属相の含有量が60容量%以上になると金属粒子内に一部ジルコニアあるいは第3相のセラミック粒子が取り込まれた組織を形成するようになり、金属粒子内のジルコニア、あるいは第3相のセラミック粒子が転位の移動をピンニングする働きをし、金属分散相の強度及び硬度が改善され、ジルコニア系複合セラミック焼結体の高強度が維持される。

【0020】次に、金属相の塑性変形能による応力緩和機構に基づく、靱性向上のメカニズムについて考察を加

える。この靱性の向上はクラックの進展過程において、クラック先端が、金属相を貫通して伝播することにより、その先端が鈍化、あるいはピンニングされ、クラック先端の応力集中が緩和されることにより達成される。有効破壊エネルギーの面から、金属相の塑性変形能による靱性向上の内訳を考察すると、通常のセラミック系複合材において観察されるクラックの先端の湾曲（ボーイング）、あるいは偏曲（ディフレクション）によるクラック進展制御において費やされる表面エネルギーの増大量は0.5～6 J/m²程度であるのに対し、金属相の塑性変形に費やされるエネルギーは、概略2000～3000 J/m²にも及ぶものと推定される。このように、金属相の塑性変形能によるクラック先端の応力緩和機構による有効破壊エネルギーの増大効果は莫大なものであり、従来にはない飛躍的な靱性向上が達成できる。なお、この発明の構成のようにマトリックスに分散された金属粒子が、マトリックスを構成するジルコニアセラミックよりも熱膨張係数が小さい系では、分散された金属粒子は靱性の向上により有効に作用する。すなわち、セラミックと金属粒子との熱膨張率が一致していない場合は、焼結後の冷却過程において、金属粒子の周辺には残留応力場が形成され、クラックは金属粒子に引き寄せられるように進展する。その結果、クラックは塑性変形に富む金属粒子に衝突して進む確率が増えるので、クラックの進展が有効に阻止されるのである。さらに、ジルコニア粒界に金属粒子数個が集合して、細長く伸びた連続相を形成した場合には、点在した金属粒子の組織に比べ、クラック先端が金属粒子を貫通する確率がより高くなり、金属相の塑性変形能による応力緩和機構の作用により、一層の靱性改善が達成されるのである。

【0021】次に、製法の発明について説明する。本発明のジルコニア系複合セラミック焼結体の製造方法は、 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニアを生成する成分と、前記ジルコニアの焼結温度よりも高い融点を持ち、且つ周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素を生成する成分との混合物を焼結する。さらに、上記混合物には、前記ジルコニアより高い硬度を持ち、且つAl₂O₃、SiC、Si₃N₄、若しくはB₄C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上が含まれてもよい。

【0022】このジルコニア系複合セラミック焼結体の製造方法をさらに具体的に説明する。上記ジルコニア系複合セラミック焼結体を得るための第1の製法は、 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末と、平均粒子径が1μm以下の周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属粒子を0.5～80容量%含む混合粉末、並びに、上記部分安定化ジルコニア粉末と上記金

属粒子を0.5~80容量%含み、且つ平均粒子径が1 μm 以下の Al_2O_3 、 SiC 、 Si 、 N_3 、若しくは B 、 C 、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上のセラミック粒子を80容量%未満含み、この金属粒子とセラミック粒子の含有量の総和が80容量%を越えない混合粉末を、前記金属粒子の融点よりも低い温度で焼結する点に特徴がある。

【0023】ここで上記の混合粉末としては、 Y_2O_3 を1.5~4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末と、平均粒子径が1 μm 以下の周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属粒子を混合した混合粉末でもよく、または、前記部分安定化ジルコニア粉末と、平均粒子径が1 μm 以上の周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属粒子を乾式混合により粉碎して得られた調合粉末でもよく、さらには、前記部分安定化ジルコニア粉末の表面、あるいはこの部分安定化ジルコニア粉末を造粒した顆粒粉末の表面に、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属を被覆させた複合粉末を粉碎して得られた調合粉末でもよい。さらに、上記混合粉末には、第3相として平均粒子径が1 μm 以下のジルコニアより高い硬度を有し、且つ Al_2O_3 、 SiC 、 Si 、 N_3 、若しくは B 、 C 、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上のセラミック粒子を含んでもよい。

【0024】さらに、ここで混合粉末とする方法の具体的な例としては、原料の部分安定化ジルコニア粉末と、平均粒子径が1 μm 以下の金属粒子、及び平均粒子径が1 μm 以下のセラミック粒子とを所定量配合したものを、アルゴンガス、窒素ガスの如き不活性ガス雰囲気中で、ボールミル、遊星ボールミル、アトライター等による乾式混合により微粉碎し調合粉末とする方法、さらには、原料の部分安定化ジルコニア粉末の表面、あるいはこの部分安定化ジルコニア粉末を造粒した顆粒粉末の表面に周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属をPVD法等で被覆させた複合粉末と平均粒子径が1 μm 以下のセラミック粒子とを所定量配合したものを、エタノール、アセトン、トルエン等を溶媒として湿式ボールミル混合し、次いで乾燥して調合粉末とする方法、あるいはアルゴンガス、窒素ガスの如き不活性ガス雰囲気中で、ボールミル、遊星ボールミル、アトライター等による乾式混合により微粉碎し調合粉末とする方法等が例示できる。なお、前記乾式混合の際は、重量比でボール100重量部に対して原料の粉末は1~5重量部の範囲がメカノケミカル上の粉碎を行うのに好ましい。

【0025】このようにして得られた混合粉末を常用の

成形法である乾式プレスあるいは射出成形法等により所望の形状に成形し、さらに、常圧焼結、真空焼結、ガス圧焼結、ホットプレス焼結、又は熱間静水圧加圧焼結(HIP)等により焼結して、緻密化された焼結体を得る。なお、成形と焼結は、別々に行ってもよく、同時でもよく、制限はない。

【0026】また、焼結の雰囲気は、金属粒子及び、セラミック相に非酸化物のセラミック粒子を用いた場合、この金属粒子とセラミック粒子の酸化を防ぐため、真空、窒素ガス、アルゴンガスの如き不活性ガス雰囲気、または水素の如き還元ガス雰囲気が適当である。また、熱間静水圧加圧焼結では、予め常圧焼結、ホットプレス等で開気孔の少ない予備焼結体を作製し、これを熱間静水圧加圧処理する方法あるいは成形体に金属やガラスで気密シールを施してカプセル化し、これを熱間静水圧加圧処理する方法のいずれも適用できる。

【0027】ジルコニア系複合セラミック焼結体を得るための第2の製法は、 Y_2O_3 を1.5~4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末、及び周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属の酸化物又は水素化物を含む混合粉末を還元焼結する点に特徴を有する。この第2の製法によるジルコニア系複合セラミック焼結体は、還元焼結の過程において、前記の金属の酸化物又は水素化物が金属相として析出することにより、セラミックと金属相の界面が非常に活性化され、相互に強い界面結合力を有するようになり、従って、靱性、強度共に優れたジルコニア系複合セラミック焼結体となる。

【0028】この第2の製法における混合粉末は、例えば、原料として、 Y_2O_3 を含む部分安定化ジルコニア粉末と、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属の酸化物又は水素化物とを所定量配合したものを、エタノール、アセトン、トルエン等を溶媒として湿式ボールミル混合し、次いで乾燥して調合粉末とする方法等によって得られる。さらに、セラミック粉末と前記の金属の酸化物又は水素化物とを所定量配合したものを、前述の第1の製法で例示した如く、アルゴンガス、窒素ガスの如き不活性ガス雰囲気中で、ボールミル、遊星ボールミル、アトライター等によりメカノケミカル的に微粉碎すると酸化物又は水素化物が還元焼結の過程で極めて微細な粒子の金属相を析出するので、ナノメートルオーダーで金属相が分散したジルコニア系複合セラミック焼結体を得ることができる。また、上記混合粉末は、第3相として平均粒子径が1 μm 以下のジルコニアより高い硬度を有し、且つ Al_2O_3 、 SiC 、 Si 、 N_3 、若しくは B 、 C 、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上のセラミック粒子を含んでもよい。

【0029】このようにして得られた混合粉末を常用の

成形法である乾式プレスあるいは射出成形法等により所望の形状に成形し、さらに、常圧焼結、真空焼結、ガス圧焼結、ホットプレス焼結、又は熱間静水圧加圧焼結(HIP)等により焼結して、緻密化された焼結体を得る。なお、成形と焼結は、別々に行ってもよく、同時でもよく、制限はない。

【0030】また、焼結の雰囲気は、上記金属の酸化物又は水素化合物を焼結の工程で金属に還元するまでは、水素の如き還元ガス雰囲気に置かなければならない。一旦、金属に還元されれば、その後の焼結の雰囲気としては、金属粉末及び、セラミック相に非酸化物のセラミック粒子を用いた場合、この金属粉末とセラミック粒子の酸化を防ぐため、真空、窒素ガス、アルゴンガスの如き不活性ガス雰囲気、または水素の如き還元ガス雰囲気が適当である。また、熱間静水圧加圧焼結では、予め常圧焼結、ホットプレス等で開気孔の少ない予備焼結体を作製し、これを熱間静水圧加圧処理する方法あるいは成形体に金属やガラスで気密シールを施してカプセル化し、これを熱間静水圧加圧処理する方法のいずれも適用できる。

【0031】ジルコニア系複合セラミック焼結体を得るための第3の製法は、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属塩の水溶液に、 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末を添加した混合物を作製し、この混合物にアンモニア水等のアルカリ性水溶液を加え沈澱物を得、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする。即ち、アンモニア水等のアルカリ性水溶液により共沈とその後の加熱処理により、上記金属の微細な酸化物が形成され、この微細な金属の酸化物は還元焼結の過程で微細な粒子状の金属相を析出するので、ナノメートルオーダーで金属相が分散した焼結体を得ることができる。この第3の製法による焼結体では、セラミックと金属相の界面が非常に活性化され、相互に強い界面結合力をもつようになり、従って、靱性、強度共に優れたジルコニア系複合セラミック焼結体となる。さらに、上記混合物にアルミニウム塩の水溶液を含んでいてもよく、また、上記混合物はジルコニアより高い硬度を持ち、且つSiC、Si、N、若しくはB、C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上の粒子のセラミック粒子を含んでもよい。

【0032】この第3の製法における加熱処理は、通常、沈澱物が無定形の水和物であるため、結晶化した粉末を得ることを目的とする。この加熱処理の温度や時間は、限定されないが、大気中で800℃程度で数時間が一般的である。このようにして得られた粉末を常用の成形法である乾式プレスあるいは射出成形法等により所望の形状に成形し、さらに、常圧焼結、真空焼結、ガス圧

焼結、ホットプレス焼結、又は熱間静水圧加圧焼結(HIP)等により焼結して、緻密化された焼結体を得る。なお、成形と焼結は、別々に行ってもよく、同時でもよく、制限はない。

【0033】また、焼結の雰囲気は、上記金属の酸化物又は水素化合物を焼結の工程で金属に還元するまでは、水素の如き還元ガス雰囲気に置かなければならない。一旦、金属に還元されれば、その後の焼結の雰囲気としては、金属粉末及び、セラミック分散相に非酸化物のセラミック粒子を用いた場合、この金属粉末とセラミック粒子の酸化を防ぐため、真空、窒素ガス、アルゴンガスの如き不活性ガス雰囲気、または水素の如き還元ガス雰囲気が適当である。また、熱間静水圧加圧焼結では、予め常圧焼結、ホットプレス等で開気孔の少ない予備焼結体を作製し、これを熱間静水圧加圧処理する方法あるいは成形体に金属やガラスで気密シールを施してカプセル化し、これを熱間静水圧加圧処理する方法のいずれも適用できる。

【0034】ジルコニア系複合セラミック焼結体を得るための第4の製法は、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属塩の水溶液、 ZrO_2 に対して Y_2O_3 が1.5～4.5モル%となるよう調合したイットリウム塩の水溶液、及び、ジルコニウム塩の水溶液を混合した混合溶液を作製し、この混合溶液にアンモニア水等のアルカリ性水溶液を加え沈澱物を得、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする。即ち、アンモニア水等のアルカリ性水溶液により共沈とその後の加熱処理により、上記金属の酸化物と Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含有した部分安定化ジルコニア粉末が微細に形成され、この微細な金属の酸化物は還元焼結の過程で微細な粒子状の金属相を析出するので、ナノメートルオーダーで金属相が分散した焼結体を得ることができる。この第4の製法による焼結体では、上述の第3の製法と同様に、セラミックと金属相の界面が非常に活性化され、相互に強い界面結合力をもつようになり、従って、靱性、強度共に優れたジルコニア系複合セラミック焼結体となる。さらに、上記混合溶液にアルミニウム塩の水溶液を含んでいてもよく、また、上記混合溶液はジルコニアより高い硬度を持ち、且つSiC、Si、N、若しくはB、C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上の粒子のセラミック粒子を含んでもよい。

【0035】この第4の製法における加熱処理は、通常、沈澱物が無定形の水和物であるため、結晶化した粉末を得ると共に、 Y_2O_3 を ZrO_2 に固溶させることを目的とする。この加熱処理の温度や時間は、限定されないが、大気中で800℃程度で数時間が一般的である。この第4の製法の加熱処理を施した後の成形方法、

及び焼結方法は、上述の第3の製法の Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末に代わり、 ZrO_2 に対して Y_2O_3 を1.5～4.5モル%となるように調合したイットリウム塩の水溶液、及び、ジルコニウム塩の水溶液を用いる以外は、第3の製法と同様の条件で行いジルコニア系複合セラミック焼結体を得る。

【0036】ジルコニア系複合セラミック焼結体を得るための第5の製法は、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属のアルコキシドの有機溶液と、 ZrO_2 に対して Y_2O_3 を1.5～4.5モル%となるように調合したイットリウム塩の水溶液、及び、ジルコニウム塩の水溶液を混合することにより加水分解し、次いでアンモニア水等のアルカリ性水溶液を加えて沈澱物を得た後、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする。即ち、上記有機溶液と水溶液との混合によって加水分解を行い、アンモニア水等のアルカリ性水溶液により共沈とその後の加熱処理により、上記金属の酸化物と Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含有した部分安定化ジルコニア粉末が微細に形成され、この微細な金属の酸化物は還元焼結の過程で微細な粒子状の金属相を析出するので、ナノメートルオーダーで金属相が分散した焼結体を得ることができる。この第5の製法による焼結体は、上述の第3の製法と同様に、セラミックと金属相の界面が非常に活性化され、相互に強い界面結合力をもつようになり、従って、靱性、強度共に優れたジルコニア系複合セラミック焼結体となる。さらに、上記混合溶液にアルミニウムの塩の水溶液、又はアルコキシドの有機溶液を含んでいてもよく、また、上記混合溶液はジルコニアより高い硬度を持ち、且つSiC、Si、N、若しくはB、C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上の粒子のセラミック粒子を含んでもよい。

【0037】この第5の製法における加熱処理は、通常、沈澱物が無定形の水和物であるため、結晶化した粉末を得ることを目的とする。この加熱処理の温度や時間は、限定されないが、大気中で800℃程度で数時間が一般的である。この第5の製法の加熱処理を施した後の成形方法、及び焼結方法は、上述の第3の製法と同様の条件で行いジルコニア系複合セラミック焼結体を得る。

【0038】第3の製法から第5の製法で用いられる上述のアルカリ性水溶液は、酸性の混合溶液をアルカリで中和することにより沈澱物を生成する働きをし、具体的にはアンモニア水、水酸化カリウムの水溶液が挙げられる。

【0039】ジルコニア系複合セラミック焼結体を得るための第6の製法は、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素

の金属のアルコキシドの有機溶液に、 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末を添加した混合物を作製し、この混合物を加水分解し、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする。即ち、加水分解とその後の加熱処理により、上記金属の酸化物が微細に形成され、この微細な金属の酸化物は還元焼結の過程で微細な粒子状の金属相を析出するので、ナノメートルオーダーで金属相が分散した焼結体を得ることができる。この第6の製法による焼結体は、上述の第3の製法と同様に、セラミックと金属相の界面が非常に活性化され、相互に強い界面結合力をもつようになり、従って、靱性、強度共に優れたジルコニア系複合セラミック焼結体となる。さらに、上記混合物にアルミニウムのアルコキシドの有機溶液を含んでいてもよく、また、上記混合物はジルコニアより高い硬度を持ち、且つSiC、Si、N、若しくはB、C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上の粒子のセラミック粒子を含んでもよい。

【0040】この第6の製法における加熱処理は、通常、沈澱物が無定形の水和物であるため、結晶化した粉末を得ることを目的とする。この加熱処理の温度や時間は、限定されないが、大気中で800℃程度で数時間が一般的である。この第6の製法の加熱処理を施した後の成形方法、及び焼結方法は、上述の第3の製法と同様の条件で行いジルコニア系複合セラミック焼結体を得る。

【0041】ジルコニア系複合セラミック焼結体を得るための第7の製法は、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属のアルコキシドの有機溶液、 ZrO_2 に対して Y_2O_3 を1.5～4.5モル%となるよう調合したイットリウムのアルコキシドの有機溶液、及び、ジルコニウムのアルコキシドの有機溶液を混合した混合溶液を作製し、この混合溶液を加水分解し、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする。即ち、加水分解とその後の加熱処理により、上記金属の酸化物と Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含有した部分安定化ジルコニア粉末が微細に形成され、この微細な金属の酸化物は還元焼結の過程で微細な粒子状の金属相を析出するので、ナノメートルオーダーで金属相が分散した焼結体を得ることができる。この第7の製法による焼結体は、上述の第3の製法と同様に、セラミックと金属相の界面が非常に活性化され、相互に強い界面結合力をもつようになり、従って、靱性、強度共に優れたジルコニア系複合セラミック焼結体となる。さらに、上記混合溶液にアルミニウムのアルコキシドの有機溶液を含んでいてもよく、また、上記混合溶液はジルコニアより高い硬度を持ち、且つSiC、Si、N、若しくはB、C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上の粒

子のセラミック粒子を含んでもよい。

【0042】この第7の製法における加熱処理は、通常、沈澱物が無定形の水和物であるため、結晶化した粉末を得ることを目的とする。この加熱処理の温度や時間は、限定されないが、大気中で800℃程度で数時間が一般的である。この第7の製法の加熱処理を施した後の成形方法、及び焼結方法は、上述の第3の製法と同様の条件で行いジルコニア系複合セラミック焼結体を得る。

【0043】

【実施例】

(実施例1～4及び比較例1～2) Y₂O₃を表1に示すごとく0.5～6モル%含む部分安定化ジルコニア粉末に、平均粒径0.35μm、純度99.9%以上のW粒子(粉末)を40容量%添加したものを、ポリエチレン被覆鉄製ボールとポリエチレン容器を用い、アセトン溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。その後乾燥して得られた混合粉末を、黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素濃度20体積%のアルゴン混合ガス中で、その後、10⁻⁴torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下で焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0044】これらの焼結体は、いずれも相対密度9 *

* 9.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なW粒子が、一部ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8μm程度に粒成長したW粒子、及び一部連続したW粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。

【0045】ついで、得られた円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、この試料につき、JISのR1601による、室温における3点曲げ強度、及びJISのR1607によるSEPB法により、破壊靱性値を測定した。以上の測定結果を表1に示す。

【0046】上記試料についてX線回折により、結晶相の同定を行い、次いで各相の割合を定量した。その結果を表1にジルコニアの結晶相として示す。ここに、ジルコニアの結晶相の記号については、Tは正方晶、Cは立方晶、Mは単斜晶をそれぞれ表している。実施例に示した試料は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶、あるいは立方晶が混在する場合も、その割合はいずれも10容量%以下であった。

【0047】

【表1】

| | Y ₂ O ₃ 添加量 モル% | ジルコ ニアの 結晶相 | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPa ^{1/2} |
|------|---|-------------------|---------------------|---------------------------------|
| 実施例1 | 1.5 | T+M | 1230 | 9.5 |
| 実施例2 | 2.0 | T+M | 1880 | 10.2 |
| 実施例3 | 3.0 | T | 1800 | 11.4 |
| 実施例4 | 4.5 | T+C | 1520 | 11.0 |
| 比較例1 | 0.5 | M | 300 | 8.3 |
| 比較例2 | 6.0 | T+C | 500 | 8.8 |

【0048】(実施例5～14及び比較例3) Y₂O₃を3モル%含む平均粒径0.3μmの部分安定化ジルコニア粉末に、平均粒径0.65μm、純度99.9%以上のMo粒子(粉末)を表2に示す如く、0～90容量%添加したものを、ポリエチレン被覆鉄製ボールとポリエチレン容器を用い、アセトン溶媒として24時間湿

式ボールミル混合した。その後乾燥して得られた混合粉末を、黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素濃度20体積%のアルゴン混合ガス中で、その後、10⁻⁴torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下で焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0049】これらの焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なMo粒子が、一部ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8~1.2 μ m程度に粒成長したMo粒子、及びMoの含有量が多くなるにつれて、連続したMo粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。

【0050】図1にMoを40容量%含むジルコニア系複合セラミック焼結体の粒子構造を示した透過型電子顕微鏡(TEM)による写真を、図2にMoを40容量%含むジルコニア系複合セラミック焼結体の研磨面の粒子構造を示した走査型電子顕微鏡(SEM)の写真を示す。Moの含有量が約40容量%を越えると、ジルコニア粒内に一部Mo粒子が存在すると共に、逆にMoの連続相内に一部ジルコニア粒子が存在し、Moとジルコニアが相互に分散した微細組織が観察された。そして、Moの含有量が80容量%を越えると、数十ナノメートルオーダーの微細なジルコニア粒子が、一部Moの連続相

内に存在していた。

【0051】さらに、化学分析、X線回折による結晶定量の結果、焼結体の組成は配合した当初の組成に一致した。また、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、Mo含有量が60容量%までは単斜晶の量は10容量%以下であったが、Mo含有量が70容量%を越えると単斜晶の量は増加し、Mo含有量が80容量%を含有した焼結体では単斜晶の量は約30容量%となった。

【0052】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表2に示す。なお、表中の破壊靱性値の空欄はSEPB法で予亀裂が発生せず、測定が不可能であったことを示す。

【0053】

【表2】

| | Mo含有量 (容量%) | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|--------|----------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例 5 | 5 | 1080 | 4.3 | 11.4 |
| 実施例 6 | 10 | 1320 | 4.5 | 11.2 |
| 実施例 7 | 20 | 1470 | 5.4 | 9.6 |
| 実施例 8 | 30 | 1600 | 6.7 | 8.3 |
| 実施例 9 | 40 | 1800 | 11.4 | 7.1 |
| 実施例 10 | 50 | 1780 | 17.5 | 6.1 |
| 実施例 11 | 60 | 2000 | ----- | 5.1 |
| 実施例 12 | 70 | 2050 | ----- | 4.7 |
| 実施例 13 | 80 | 1780 | ----- | 4.5 |
| 実施例 14 | 90 | 1020 | ----- | 3.7 |
| 比較例 3 | 0 | 830 | 3.8 | 12.1 |

【0054】（実施例15）実施例15として平均粒径3 μ m、純度99.9%以上のMo粒子（粉末）を表3に示すように40容量%添加したものをを用いた以外は上記の実施例9の場合と同様にして、 ϕ 50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0055】得られた実施例15の焼結体は相対密度99%以上の緻密なものであったが、走査型電子顕微鏡に

より観察したところ、Mo粒子は、すべてジルコニア粒界に存在していた。次に実施例9と同様に試料を作製し、この試料で室温における3点曲げ強度、破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を実施例9の結果と共に表3に示す。

【0056】

【表3】

| | Mo含有量 (容量%) | Moの 平均粒径 (μm) | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|----------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例 9 | 40 | 0.65 | 1800 | 11.4 | 7.1 |
| 実施例15 | 40 | 3 | 880 | 11.0 | 6.9 |

【0057】(実施例16~20) Y_2O_3 を3モル%含む平均粒径0.3 μm の部分安定化ジルコニア粉末に、平均粒径0.65 μm 、純度99.9%以上のMo粒子(粉末)を20容量%、及び、表4に示す平均粒径1 μm 以下の各種セラミック粒子(粉末)を20容量%添加したものを、ポリエチレン被覆鉄製ボールとポリエチレン容器を用い、アセトンを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。その後乾燥して得られた混合粉末を、黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素濃度20体積%のアルゴン混合ガス中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下で焼結し、 ϕ 50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0058】これらの焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なMo粒子及*

*びセラミック粒子が、一部ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8~1.2 μm 程度に粒成長したMo粒子並びにセラミック粒子、及び一部連続したMo粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。また、これら焼結体をX線回折による結晶相の同定を行った結果、上記焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶が認められても5容量%以下であった。化学分析の結果、焼結体の組成は配合した当初の組成に一致することが確認された。

【0059】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表4に示す。

【0060】

【表4】

| | セラミック 粒子の種類 | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|-------------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例16 | Al_2O_3 | 1790 | 6.2 | 10.4 |
| 実施例17 | SiC | 1700 | 6.4 | 12.0 |
| 実施例18 | TiC | 1650 | 6.7 | 12.4 |
| 実施例19 | B ₄ C | 1580 | 7.1 | 15.2 |
| 実施例20 | WC | 1740 | 6.5 | 10.8 |

【0061】(実施例21~27) Y_2O_3 を3モル%含む平均粒径0.3 μm の部分安定化ジルコニア粉末に、表5に示す如く、平均粒径1 μm 以上、純度99.9%以上の各種の金属粒子(粉末)をそれぞれ単独で4

0容量%、または2種類の金属粒子を20容量%添加したものを、部分安定化ジルコニア製ボールと部分安定化ジルコニア製ポットを用い、アルゴンガス封入後、遊星ボールミルにより48時間乾式混合した。なお、重量比

で上記部分安定化ジルコニア製ボール100重量部に対して、ジルコニアの粉末は1～5重量部の範囲になるようにした。得られた混合粉末を、黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素気流中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下で焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0062】得られた焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細な金属粒子が、一部ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8μm程度に粒成長した金属粒子、及び一部連続した金属粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。また上*

*記焼結体についてX線回折による結晶相の同定を行なった結果、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶、あるいは立方晶が混在する場合も、その割合はいずれも5容量%以下であった。また、化学分析の結果、焼結体の組成は配合した当初の組成に一致することが確認された。

【0063】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表5に示す。

【0064】

【表5】

| | 金属粒子の種類 | 3点曲げ強度 (MPa) | 破壊靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース硬度 (GPa) |
|-------|----------------------|-----------------|------------------------------|------------------|
| 実施例21 | 40V01%Ti | 1830 | 12.3 | 7.5 |
| 実施例22 | 40V01%V | 1800 | 10.8 | 7.2 |
| 実施例23 | 40V01%Nb | 1820 | 10.7 | 7.7 |
| 実施例24 | 40V01%Ta | 1870 | 10.6 | 7.9 |
| 実施例25 | 40V01%Cr | 1880 | 11.3 | 7.6 |
| 実施例26 | 20V01%W +20V01%Mo | 1780 | 9.3 | 8.3 |
| 実施例27 | 20V01%W +20V01%Ti | 1800 | 9.8 | 8.0 |

【0065】(実施例28～32) Y₂O₃を3モル%含む平均粒径0.3μmの部分安定化ジルコニア粉末表面に、表6に示す純度99.9%以上の各種の金属元素をPVD法により、それぞれ単独で10容量%被覆させた複合粉末を作製し原料粉末とした。この原料粉末をアルミナ製ボールとアルミナ容器を用い、アセトンを溶媒として48時間湿式ボールミル粉碎した。得られた粉末を、黒鉛製モールドを用い、1000℃まで水素濃度20体積%のアルゴン混合ガス中、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1500℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下で焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0066】得られた焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細な金属粒子が、一部ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8μm程度に粒成長した金属粒子、及び一部連続した金属粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。また上記焼結体についてX線回折による結晶相の同定を行なった結果、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶が認められても5容

量%以下であった。化学分析の結果、焼結体の組成は配合した当初の組成に一致することが確認された。

【0067】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、 $4 \times 3 \times 35$ mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3*

*点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表6に示す。

【0068】

【表6】

| | 金属粒子の種類 | 3点曲げ強度 (MPa) | 破壊靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース硬度 (GPa) |
|-------|---------|-----------------|------------------------------|------------------|
| 実施例28 | Ti | 1440 | 5.7 | 11.4 |
| 実施例29 | V | 1460 | 5.6 | 11.1 |
| 実施例30 | Nb | 1430 | 5.4 | 11.6 |
| 実施例31 | Ta | 1490 | 5.1 | 11.5 |
| 実施例32 | Cr | 1500 | 5.8 | 11.2 |

【0069】(実施例33~37) Y₂O₃を3モル%含む平均粒径0.3 μmの部分安定化ジルコニア粉末に、ポリビニルアルコールを添加し、ポリビニルアルコールを3重量%含む混合物とし、スプレードライ法により、平均粒径50 μmの造粒した粉末を得た。この造粒した粉末の表面を表7に示す純度99.9%以上の各種の金属元素をPVD法により、それぞれ単独で20容量%被覆させた複合粉末を作製し原料粉末とした。この原料粉末をアルミナ製ボールとアルミナ容器を用い、アセトン

を溶媒として48時間湿式ボールミル粉碎した。得られた粉末を、黒鉛製モールドを用い、1000℃まで水素濃度20体積%のアルゴン混合ガス中、その後、10⁻⁴ torr以上の真空度で、焼結温度1500℃、保持時間1時間、プレス圧力30 MPaの条件下で焼結し、φ50 mm、厚さ4 mmの円盤状焼結体を得た。

【0070】得られた焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡によ

る観察により、数十ナノオーダーの超微細な金属粒子が、一部ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8 μm程度に粒成長した金属粒子、及び一部連続した金属粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。また上記焼結体についてX線回折による結晶相の同定を行なった結果、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶が認められても5容量%以下であった。化学分析の結果、焼結体の組成は配合した当初の組成に一致することが確認された。

【0071】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、 $4 \times 3 \times 35$ mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表7に示す。

【0072】

【表7】

| | 金属粒子の 種類 | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|-------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例33 | Ti | 1700 | 7.6 | 9.8 |
| 実施例34 | V | 1720 | 6.4 | 9.5 |
| 実施例35 | Nb | 1690 | 6.2 | 10.2 |
| 実施例36 | Ta | 1740 | 5.9 | 10.1 |
| 実施例37 | Cr | 1750 | 6.6 | 9.8 |

【0073】(実施例38~39) Y₂O₃を3モル%含む平均粒径0.3μmの部分安定化ジルコニア粉末に、表8に示す平均粒径0.8μmの各種の金属酸化物を40容量%添加したものを、ポリエチレン被覆鉄製ボールとポリエチレン容器を用い、アセトンを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。その後乾燥して得られた混合粉末を、黒鉛製モールドを用いて、1000℃まで水素還元雰囲気中で、その後、10⁻⁴torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0074】得られた焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細な金属粒子が、金属粒子単体を出発原料とした場合よりも多い割合*

20 *でジルコニア粒内に存在し、かつ0.8μm程度に粒成長した金属粒子、及び一部連続した金属粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。また上記焼結体についてX線回折による結晶相の同定を行なった結果、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶が認められても5容量%以下であった。化学分析の結果、金属酸化物は完全に金属に還元されていることが認められた。

【0075】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表8に示す。

【0076】

【表8】

| | 金属酸化物 の種類 | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例38 | WO ₃ | 1900 | 11.7 | 7.6 |
| 実施例39 | MoO ₃ | 1920 | 11.9 | 7.8 |

【0077】(実施例40~42) Y₂O₃を3モル%含む平均粒径0.3μmの部分安定化ジルコニア粉末に、表9に示す平均粒径1μm以上、純度99.9%以上の各種の金属酸化物の粒子(粉末)を40容量%添加したものを、部分安定化ジルコニア製ボールと部分安定

50 化ジルコニア製ボットを用い、アルゴンガス封入後、遊星ボールミルにより48時間乾式混合した。なお、重量比で上記部分安定化ジルコニア製ボール100重量部に対して、ジルコニアの粉末は1~5重量部の範囲になるようにした。得られた混合粉末を、黒鉛製モールドを用

いて、1000℃まで水素還元雰囲気中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0078】得られた焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細な金属粒子が、金属粉末の60容量%以上ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8μm程度に粒成長した金属粒子、及び一部連続した金属粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。また上記焼結体についてX線回折によ*

*る結晶相の同定を行なった結果、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶が認められても5容量%以下であった。化学分析の結果、金属酸化物は完全に金属に還元されていることが認められた。

【0079】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表9に示す。

【0080】

【表9】

| | 金属酸化物 の種類 | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 HPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|--------------------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例40 | Nb ₂ O ₅ | 1820 | 11.3 | 8.0 |
| 実施例41 | V ₂ O ₅ | 1880 | 11.6 | 7.5 |
| 実施例42 | TiH ₂ | 1860 | 12.1 | 7.7 |

【0081】(実施例43～51) MoCl₃の水溶液に、Y₂O₃を3モル%含む平均粒径0.3μmの部分安定化ジルコニア粉末を添加し、最終的にジルコニア系複合セラミック焼結体に対しMoの含有量が表10に示す5～8.0容量%となるように混合した。この混合物に攪拌しながら、アンモニア水をpHが8になるまで滴下し、ゾル状の沈澱物を得た。この沈澱物を水洗、脱水、乾燥した後、大気中で800℃、3時間加熱処理を行い、部分安定化ジルコニアとMoO₃の混合粉末を得た。上記混合粉末を黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素還元雰囲気中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0082】得られた焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なMo粒子が、多数ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8～1.2μm程度に粒成長したMo粒子、及びMoの含有量が多くなるにつれて、連続したMo粒子が粒界に、それぞれ

存在していることが確認された。Moの含有量が約40容量%を越えると、ジルコニア粒内に一部Mo粒子が存在すると共に、逆にMoの連続相内に一部ジルコニア粒子が存在し、Moとジルコニアが相互に分散した微細組織が観察された。

【0083】さらに、化学分析、X線回折による結晶定量の結果、MoO₃は完全にMoに還元されていることが認められた。また、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、Mo含有量が60容量%までは単斜晶の量は10容量%以下であったが、Mo含有量が70容量%を越えると単斜晶の量は増加し、Mo含有量が80容量%を含有した焼結体では単斜晶の量は約30容量%となった。

【0084】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表10に示す。

【0085】

【表10】

| | Mo含有量 (容量%) | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|----------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例43 | 5 | 1300 | 3.9 | 12.0 |
| 実施例44 | 10 | 1490 | 4.2 | 11.7 |
| 実施例45 | 20 | 1720 | 4.9 | 10.1 |
| 実施例46 | 30 | 1790 | 5.6 | 9.2 |
| 実施例47 | 40 | 1880 | 10.2 | 7.8 |
| 実施例48 | 50 | 1900 | 16.1 | 7.0 |
| 実施例49 | 60 | 2070 | ---- | 6.3 |
| 実施例50 | 70 | 2160 | ---- | 5.6 |
| 実施例51 | 80 | 1790 | ---- | 4.9 |

【0086】(実施例52)最終的なジルコニア系複合セラミック焼結体に対して、Mo換算で40容量%のMoCl₅、及びAl₂O₃換算で20容量%のAl(NH₄)₂SO₄を含む混合水溶液に、Y₂O₃を3モル%含む平均粒径0.3μmの部分安定化ジルコニア粉末を40容量%添加した。この混合水溶液に攪拌しながら、アンモニア水をpHが8になるまで滴下し、ゾル状の沈澱物を得た。この沈澱物を水洗、脱水、乾燥した後、大気中で800℃、3時間加熱処理を行い、部分安定化ジルコニアとMoO₃、及びAl₂O₃の混合粉末を得た。上記混合粉末を黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素還元雰囲気中で、その後、10⁻⁴torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0087】得られた焼結体は、相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なMo粒子及びAl₂O₃粒子が、多数ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8~1.2μm程度に粒成長したMo粒子、及び連続したMo粒子が粒界に、存在していることが確認された。ま

た、数十ナノオーダーの超微細なAl₂O₃粒子は、連続したMo粒内にも存在していることが確認された。また上記焼結体についてX線回折による結晶相の同定を行った結果、この焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶が認められても5容量%以下であった。化学分析の結果、MoO₃は完全にMoに還元されていることが認められた。

【0088】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、この試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表11に示す。

【0089】

【表11】

| | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPa ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|---------------------|---------------------------------|----------------------|
| 実施例52 | 1770 | 14.8 | 9.8 |

【0090】(実施例53～61) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ と ZrO_2 に対して、 Y_2O_3 を3モル%含むように調製した YCl_3 との混合水溶液に、最終的にジルコニア系複合セラミック焼結体に対し、Vの含有量が表12に示す5～80容量%となるように VCl_3 の水溶液を混合した。この混合溶液に攪拌しながら、アンモニア水をpHが8になるまで滴下し、ゾル状の沈澱物を得た。この沈澱物を水洗、脱水、乾燥した後、大気中で800℃、3時間加熱処理を行い、 Y_2O_3 を3モル%含む部分安定化ジルコニアと V_2O_5 の混合粉末を得た。上記混合粉末を黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素還元雰囲気中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0091】得られた焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細

組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なV粒子が、多数ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8～1.2μm程度に粒成長したV粒子、及びVの含有量が多くなるにつれて、連続したV粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。Vの含有量が約40容量%を越えると、ジルコニア粒内に一部V粒子が存在すると共に、逆にVの連続相内に一部ジルコニア粒子が存在し、Vとジルコニアが相互に分散した微細組織が観察された。

【0092】さらに、化学分析、X線回折による結晶定量の結果、 V_2O_5 は完全にVに還元されていることが認められた。また、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、V含有量が60容量%までは単斜晶の量は10容量%以下であったが、V含有量が70容量%を越えると単斜晶の量は増加し、V含有量が80容量%を含有した焼結体では単斜晶の量は約30容量%となった。

【0093】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表12に示す。

【0094】

【表12】

| | V 含有量 (容量%) | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|----------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例53 | 5 | 1230 | 3.6 | 11.5 |
| 実施例54 | 10 | 1420 | 4.0 | 10.2 |
| 実施例55 | 20 | 1670 | 4.5 | 9.5 |
| 実施例56 | 30 | 1740 | 5.3 | 8.6 |
| 実施例57 | 40 | 1830 | 9.8 | 7.6 |
| 実施例58 | 50 | 1890 | 15.5 | 6.5 |
| 実施例59 | 60 | 1980 | ----- | 5.3 |
| 実施例60 | 70 | 2100 | ----- | 4.2 |
| 実施例61 | 80 | 1720 | ----- | 3.3 |

【0095】(実施例62) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ と ZrO_2 に対して、 Y_2O_3 を3モル%含むように調製した YCl_3 との混合水溶液に、最終的にジルコニア系複合セラミック焼結体に対し、Vの含有量が40容量%となるように VCl_3 の水溶液を、 Al_2O_3 の含有量が20容量%となるように $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ の水溶液を混合した。この混合溶液に攪拌しながら、アンモニア水をpHが8になるまで滴下し、ゾル状の沈澱物を得た。この沈澱物を水洗、脱水、乾燥した後、大気中で800℃、3時間加熱処理を行い、 Y_2O_3 を3モル%含む部分安定化ジルコニア、 V_2O_5 、及び Al_2O_3 の混合粉末を得た。上記混合粉末を黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素還元雰囲気中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0096】得られた焼結体は、相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なV粒子及び Al_2O_3 粒子が、多数ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8～

1.2μm程度に粒成長したV粒子、及び連続したV粒子が粒界に存在していることが確認された。また、数十ナノオーダーの超微細な Al_2O_3 粒子は、連続したV粒内にも存在していることが確認された。また上記焼結体についてX線回折による結晶相の同定を行なった結果、この焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶が認められても5容量%以下であった。化学分析の結果、 V_2O_5 は完全にVに還元されていることが認められた。

【0097】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、この試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表13に示す。

【0098】

【表13】

| | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例62 | 1740 | 13.7 | 9.2 |

【0099】(実施例63~71) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ と ZrO_2 に対して、 Y_2O_3 を3モル%含むように調製した YCl_3 との混合水溶液に、最終的にジルコニア系複合セラミック焼結体に対し、Wの含有量が表14に示す5~80容量%となるようにW(OC_2H_5)のエタノール溶液を混合した。この混合溶液に攪拌しながら、アンモニア水をpHが8になるまで滴下し、ゾル状の沈澱物を得た。この沈澱物を水洗、脱水、乾燥した後、大気中で800℃、3時間加熱処理を行い、 Y_2O_3 を3モル%含む部分安定化ジルコニアと WO_3 の混合粉末を得た。上記混合粉末を黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素還元雰囲気中で、その後、10⁻⁴ torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0100】得られた焼結体は、いずれも相対密度9

9.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なW粒子が、多数ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8~1.2μm程度に粒成長したW粒子、及びWの含有量が多くなるにつれて、連続したW粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。Wの含有量が約40容量%を越えると、ジルコニア粒内に一部W粒子が存在すると共に、逆にWの連続相内に一部ジルコニア粒子が存在し、Wとジルコニアが相互に分散した微細組織が観察された。

【0101】さらに、化学分析、X線回折による結晶定量の結果、 WO_3 は完全にWに還元されていることが認められた。また、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、W含有量が60容量%までは単斜晶の量は10容量%以下であったが、W含有量が70容量%を越えると単斜晶の量は増加し、W含有量が80容量%を含有した焼結体では単斜晶の量は約30容量%となった。

【0102】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表14に示す。

【0103】

【表14】

| | W 含有量 (容量%) | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|----------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例63 | 5 | 1280 | 3.8 | 11.8 |
| 実施例64 | 10 | 1470 | 4.0 | 11.4 |
| 実施例65 | 20 | 1690 | 4.8 | 10.6 |
| 実施例66 | 30 | 1760 | 5.5 | 9.8 |
| 実施例67 | 40 | 1880 | 10.1 | 9.1 |
| 実施例68 | 50 | 1920 | 16.4 | 8.4 |
| 実施例69 | 60 | 2050 | ----- | 7.6 |
| 実施例70 | 70 | 2200 | ----- | 6.9 |
| 実施例71 | 80 | 1820 | ----- | 6.2 |

【0104】(実施例72) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ と ZrO_2 に対して、 Y_2O_3 を3モル%含むように調製した YCl_3 との混合水溶液に、最終的にジルコニア系複合セラミック焼結体に対し、Wの含有量が40容量%となるようにW(OC_2H_5)₂ のエタノール溶液を、 Al_2O_3 の含有量が20容量%となるように $Al(O-CH(CH_3))_3$ のエタノール溶液を混合した。

【0105】この混合溶液に攪拌しながら、アンモニア水をpHが8になるまで滴下し、ゾル状の沈澱物を得た。この沈澱物を水洗、脱水、乾燥した後、大気中で800℃、3時間加熱処理を行い、 Y_2O_3 を3モル%含む部分安定化ジルコニアと WO_3 と Al_2O_3 との混合粉末を得た。上記混合粉末を黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素還元雰囲気中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0106】得られた焼結体は、相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なW粒子及び Al_2O_3 粒子が、多数ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8～

1.2μm程度に粒成長したW粒子、及び連続したW粒子が粒界に存在していることが確認された。また、数十ナノオーダーの超微細な Al_2O_3 粒子は、連続したW粒内にも存在していることが確認された。また上記焼結体についてX線回折による結晶相の同定を行なった結果、この焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶が認められても5容量%以下であった。化学分析の結果、 WO_3 は完全にWに還元されていることが認められた。

【0107】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、この試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表15に示す。

【0108】

【表15】

| | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPa ^{m^{1/2}} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|---------------------|---|----------------------|
| 実施例72 | 1760 | 14.0 | 10.7 |

【0109】(実施例73~81) Nb(OC₂H₅)₅のエタノール溶液に、Y₂O₃を3モル%含む平均粒径0.3μmの部分安定化ジルコニア粉末を、最終的にジルコニア系複合セラミック焼結体に対し、Nbの含有量が表16に示す5~80容量%となるように混合した。この混合物に水を加えて加水分解し、乾燥した後、大気中で800℃、4時間加熱処理を行い、Y₂O₃を3モル%含む部分安定化ジルコニアとNb₂O₅の混合粉末を得た。上記混合粉末を黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素還元雰囲気中で、その後、10⁻⁴torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0110】得られた焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡によ

る観察により、数十ナノオーダーの超微細なNb粒子が、多数ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8~1.2μm程度に粒成長したNb粒子、及びNbの含有量が多くなるにつれて、連続したNb粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。Nbの含有量が約40容量%を越えると、ジルコニア粒内に一部Nb粒子が存在すると共に、逆にNbの連続相内に一部ジルコニア粒子が存在し、Nbとジルコニアが相互に分散した微細組織が観察された。

【0111】さらに、化学分析、X線回折による結晶定量の結果、Nb₂O₅は完全にNbに還元されていることが認められた。また、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、Nb含有量が60容量%までは単斜晶の量は10容量%以下であったが、Nb含有量が70容量%を越えると単斜晶の量は増加し、Nb含有量が80容量%を含有した焼結体では単斜晶の量は約30容量%となった。

【0112】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表16に示す。

【0113】

【表16】

| | Nb含有量 (容量%) | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 HPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|----------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例73 | 5 | 1240 | 3.4 | 11.7 |
| 実施例74 | 10 | 1430 | 3.9 | 11.2 |
| 実施例75 | 20 | 1650 | 4.3 | 10.1 |
| 実施例76 | 30 | 1700 | 5.1 | 9.0 |
| 実施例77 | 40 | 1860 | 9.7 | 7.9 |
| 実施例78 | 50 | 1880 | 16.0 | 6.8 |
| 実施例79 | 60 | 1980 | ---- | 5.4 |
| 実施例80 | 70 | 2030 | ---- | 4.2 |
| 実施例81 | 80 | 1770 | ---- | 3.5 |

【0114】（実施例82）最終的なジルコニア系複合セラミック焼結体に対して、Nb換算で40容量%のNb（OC₂H₇）、及びAl₂O₃換算で20容量%のAl（O-CH（CH₃）₂）のエタノール溶液に、Y₂O₃を3モル%含む平均粒径0.3μmの部分安定化ジルコニア粉末を40容量%添加した。この混合物に水を加えて加水分解し、乾燥した後、大気中で800℃、4時間加熱処理を行い、Y₂O₃を3モル%含む部分安定化ジルコニア、Nb₂O₅、及びAl₂O₃の混合粉末を得た。上記混合粉末を黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素還元雰囲気中で、その後、10⁻⁴torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0115】得られた焼結体は、相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なNb粒子及びAl₂O₃粒子が、多数ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8～1.2μm程度に粒成長したNb粒子、及び連続したNb粒子が粒界に存在していることが確認された。また、

数十ナノオーダーの超微細なAl₂O₃粒子は、連続したNb粒内にも存在していることが確認された。また上記焼結体についてX線回折による結晶相の同定を行なった結果、この焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶が認められても5容量%以下であった。化学分析の結果、Nb₂O₅は完全にNbに還元されていることが認められた。

【0116】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、この試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による（SEPB法）破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表17に示す。

【0117】

【表17】

| | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPa ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|---------------------|---------------------------------|----------------------|
| 実施例82 | 1710 | 13.7 | 9.4 |

【0118】(実施例83~91) $Zr(OC_2H_5)_4$ と ZrO_2 に対して、 Y_2O_3 を3モル%含むように調製した $Y(O-CH(CH_3)_2)_3$ とのイソプロパノール混合溶液に、最終的にジルコニア系複合セラミック焼結体に対し、Moの含有量が表18に示す5~80容量%となるように $Mo(OC_2H_5)_4$ のイソプロパノール溶液を混合した。この混合溶液に水を加えて加水分解し、乾燥した後、大気中で800℃、4時間加熱処理を行い、 Y_2O_3 を3モル%含む部分安定化ジルコニアと MoO_3 の混合粉末を得た。上記混合粉末を黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素還元雰囲気中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、 $\phi 50$ mm、厚さ4 mmの円盤状焼結体を得た。

【0119】得られた焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細

組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なMo粒子が、多数ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8~1.2 μ m程度に粒成長したMo粒子、及びMoの含有量が多くなるにつれて、連続したMo粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。Moの含有量が約40容量%を越えると、ジルコニア粒内に一部Mo粒子が存在すると共に、逆にMoの連続相内に一部ジルコニア粒子が存在し、Moとジルコニアが相互に分散した微細組織が観察された。

【0120】さらに、化学分析、X線回折による結晶定量の結果、 MoO_3 は完全にMoに還元されていることが認められた。また、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、Mo含有量が60容量%までは単斜晶の量は10容量%以下であったが、Mo含有量が70容量%を越えると単斜晶の量は増加し、Mo含有量が80容量%を含有した焼結体では単斜晶の量は約30容量%となった。

【0121】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、 $4 \times 3 \times 35$ mmの試料を作製し、これらの試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表18に示す。

【0122】

【表18】

| | Mo含有量 (容量%) | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|----------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例83 | 5 | 1300 | 3.9 | 12.0 |
| 実施例84 | 10 | 1500 | 4.1 | 11.7 |
| 実施例85 | 20 | 1750 | 4.8 | 10.3 |
| 実施例86 | 30 | 1800 | 5.5 | 9.4 |
| 実施例87 | 40 | 1890 | 10.1 | 7.9 |
| 実施例88 | 50 | 1900 | 16.0 | 7.1 |
| 実施例89 | 60 | 2080 | ---- | 6.4 |
| 実施例90 | 70 | 2200 | ---- | 5.7 |
| 実施例91 | 80 | 1760 | ---- | 4.9 |

【0123】(実施例92) $Zr(OC_2H_5)_4$ と ZrO_2 に対して、 Y_2O_3 を3モル%含むように調製した $Y(O-CH(CH_3)_2)_3$ とのイソプロパノール混合溶液に、最終的にジルコニア系複合セラミック焼結体に対し、Moの含有量が40容量%となるように $Mo(OC_2H_5)_4$ のイソプロパノール溶液を、 Al_2O_3 の含有量が20容量%となるように $Al(O-CH(CH_3)_2)_3$ のイソプロパノール溶液を混合した。この混合溶液に水を加えて加水分解し、乾燥した後、大気中で800℃、4時間加熱処理を行い、 Y_2O_3 を3モル%含む部分安定化ジルコニア、 MoO_3 、及び Al_2O_3 の混合粉末を得た。上記混合粉末を黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素還元雰囲気中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0124】得られた焼結体は、相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細なMo粒子及び Al_2O_3 粒子が、多数ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8～

1.2μm程度に粒成長したMo粒子、及び連続したMo粒子が粒界に存在していることが確認された。また、数十ナノオーダーの超微細な Al_2O_3 粒子は、連続したMo粒内にも存在していることが確認された。また上記焼結体についてX線回折による結晶相の同定を行なった結果、この焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶が認められても5容量%以下であった。化学分析の結果、 MoO_3 は完全にMoに還元されていることが認められた。

【0125】次に、前記の円盤状焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、この試料につき、JISのR1601による室温における3点曲げ強度、JISR1607による(SEPB法)破壊靱性値及びビッカース硬度をそれぞれ測定した。以上の測定結果を表19に示す。

【0126】

【表19】

| | 3点 曲げ強度 (MPa) | 破壊 靱性値 MPam ^{1/2} | ビッカース 硬度 (GPa) |
|-------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例92 | 1820 | 14.3 | 9.7 |

【0127】

【発明の効果】本発明に係るジルコニア系複合セラミック焼結体は、前述のとおり、焼結された部分安定化ジルコニアマトリックスの粒界、あるいは一部粒内に、該マトリックスの焼結温度よりも高い融点を持つ金属の粒子群が分散されているので、強度、靱性が向上する。ま *

【図1】



*た、第3相としてセラミック粒子が存在していると、金属の連続相内にも部分安定化ジルコニア粒子、及びセラミック粒子が分散されているので、硬度が向上し、かつ高強度、高靱性が維持される。

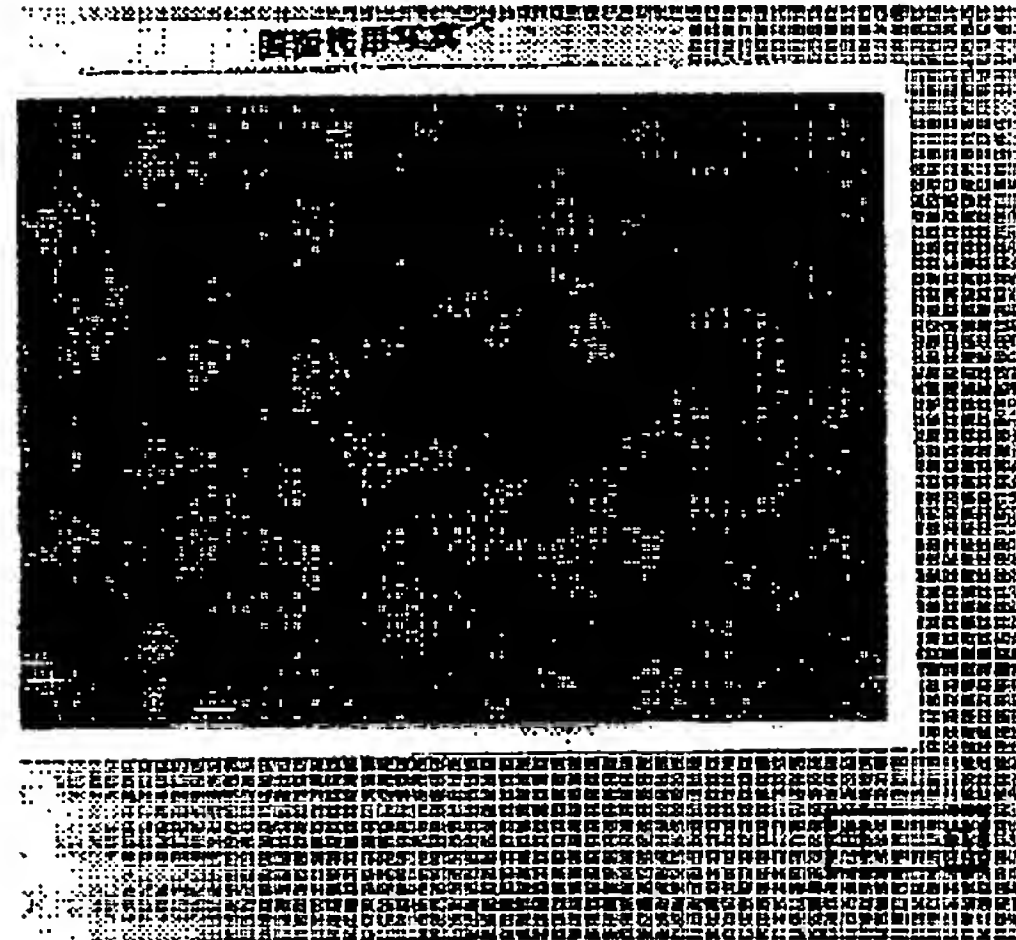
【0128】本発明に係るジルコニア系複合セラミック焼結体の製法によって、強度及び靱性の優れたジルコニア系複合セラミック焼結体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で得られたジルコニア系複合セラミック焼結体の粒子構造を示したTEM写真である。

【図2】本発明の実施例で得られたジルコニア系複合セラミック焼結体の研磨面の粒子構造を示したSEM写真である。

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成5年9月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項18

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項18】 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末と、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属酸化物、又は水素化物を含む混合粉末を還元焼結することを特徴とする請求項12又は13記載

のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】ジルコニア系複合セラミック焼結体を得るための第3の製法は、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属塩の水溶液に、 Y_2O_3 を1.5～4.5モル%含む部分安定化ジルコニア粉末を添加した混合物を作製

し、この混合物にアンモニア水等のアルカリ性水溶液を加え沈澱物を得、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする。即ち、アンモニア水等のアルカリ性水溶液による共沈とその後の加熱処理により、上記金属の微細な酸化物が形成され、この微細な金属の酸化物は還元焼結の過程で微細な粒子状の金属相を析出するので、ナノメートルオーダーで金属相が分散した焼結体を得ることができる。この第3の製法による焼結体では、セラミックと金属相の界面が非常に活性化され、相互に強い界面結合力をもつようになり、従って、靱性、強度共に優れたジルコニア系複合セラミック焼結体となる。さらに、上記混合物にアルミニウム塩の水溶液を含んでいてもよく、また、上記混合物はジルコニアより高い硬度を持ち、且つSiC、Si₃N₄、若しくはB₄C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上の粒子のセラミック粒子を含んでもよい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】ジルコニア系複合セラミック焼結体を得るための第4の製法は、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属塩の水溶液、ZrO₂に対してY₂O₃が1.5～4.5モル%となるよう調合したイットリウム塩の水溶液、及び、ジルコニウム塩の水溶液を混合した混合溶液を作製し、この混合溶液にアンモニア水等のアルカリ性水溶液を加え沈澱物を得、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする。即ち、アンモニア水等のアルカリ性水溶液による共沈とその後の加熱処理により、上記金属の酸化物とY₂O₃を1.5～4.5モル%含有した部分安定化ジルコニア粉末が微細に形成され、この微細な金属の酸化物は還元焼結の過程で微細な粒子状の金属相を析出するので、ナノメートルオーダーで金属相が分散した焼結体を得ることができる。この第4の製法による焼結体では、上述の第3の製法と同様に、セラミックと金属相の界面が非常に活性化され、相互に強い界面結合力をもつようになり、従って、靱性、強度共に優れたジルコニア系複合セラミック焼結体となる。さらに、上記混合溶液にアルミニウム塩の水溶液を含んでいてもよく、また、上記混合溶液はジルコニアより高い硬度を持ち、且つSiC、Si₃N₄、若しくはB₄C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上の粒子のセラミック粒子を含んでもよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】ジルコニア系複合セラミック焼結体を得るための第5の製法は、周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素の金属のアルコキシドの有機溶液と、ZrO₂に対してY₂O₃を1.5～4.5モル%となるように調合したイットリウム塩の水溶液、及び、ジルコニウム塩の水溶液を混合することにより加水分解し、次いでアンモニア水等のアルカリ性水溶液を加えて沈澱物を得た後、この沈澱物を乾燥、加熱処理を施した後に還元焼結することを特徴とする。即ち、上記有機溶液と水溶液との混合によって加水分解を行い、アンモニア水等のアルカリ性水溶液による共沈とその後の加熱処理により、上記金属の酸化物とY₂O₃を1.5～4.5モル%含有した部分安定化ジルコニア粉末が微細に形成され、この微細な金属の酸化物は還元焼結の過程で微細な粒子状の金属相を析出するので、ナノメートルオーダーで金属相が分散した焼結体を得ることができる。この第5の製法による焼結体は、上述の第3の製法と同様に、セラミックと金属相の界面が非常に活性化され、相互に強い界面結合力をもつようになり、従って、靱性、強度共に優れたジルコニア系複合セラミック焼結体となる。さらに、上記混合溶液にアルミニウム塩の水溶液、又はアルコキシドの有機溶液を含んでいてもよく、また、上記混合溶液はジルコニアより高い硬度を持ち、且つSiC、Si₃N₄、若しくはB₄C、又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物、若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上の粒子のセラミック粒子を含んでもよい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】第3の製法から第5の製法で用いられる上述のアリカリ性水溶液は、酸性の混合溶液をアルカリでpH調整することにより沈澱物を生成する働きをし、具体的にはアンモニア水、水酸化カリウムの水溶液が挙げられる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】(実施例21～27) Y₂O₃を3モル%含む平均粒径0.3μmの部分安定化ジルコニア粉末に、表5に示す如く、平均粒径1μm以上、純度99.

9%以上の各種の金属粒子（粉末）をそれぞれ単独で40容量%、または2種類の金属粒子を20容量%添加したものを、部分安定化ジルコニア製ボールと部分安定化ジルコニア製ポットを用い、アルゴンガス封入後、遊星ボールミルにより48時間乾式混合した。なお、重量比で上記部分安定化ジルコニア製ボール100重量部に対して、混合粉末は1～5重量部の範囲になるようにした。得られた混合粉末を、黒鉛製モールドを用いて、1000℃までは水素気流中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下で焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】（実施例38～39） Y_2O_3 を3モル%含む平均粒径0.3μmの部分安定化ジルコニア粉末に、表8に示す平均粒径0.8μmの各種の金属酸化物を金属元素換算で40容量%添加したものを、ポリエチレン被覆鉄製ボールとポリエチレン容器を用い、アセトンを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。その後乾燥して得られた混合粉末を、黒鉛製モールドを用いて、1000℃まで水素還元雰囲気中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

*

*【補正内容】

【0077】（実施例40～42） Y_2O_3 を3モル%含む平均粒径0.3μmの部分安定化ジルコニア粉末に、表9に示す平均粒径1μm以上、純度99.9%以上の各種の金属酸化物を金属元素換算で40容量%添加したものを、部分安定化ジルコニア製ボールと部分安定化ジルコニア製ポットを用い、アルゴンガス封入後、遊星ボールミルにより48時間乾式混合した。なお、重量比で上記部分安定化ジルコニア製ボール100重量部に対して、混合粉末は1～5重量部の範囲になるようにした。得られた混合粉末を、黒鉛製モールドを用いて、1000℃まで水素還元雰囲気中で、その後、 10^{-4} torr以上の真空度で、焼結温度1600℃、保持時間1時間、プレス圧力30MPaの条件下でホットプレス焼結し、φ50mm、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】得られた焼結体は、いずれも相対密度99.5%以上の緻密なものであった。そして、その微細組織は、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、数十ナノオーダーの超微細な金属粒子が一部ジルコニア粒内に存在し、かつ0.8μm程度に粒成長した金属粒子、及び一部連続した金属粒子が粒界に、それぞれ存在していることが確認された。また上記焼結体についてX線回折による結晶相の同定を行なった結果、これら焼結体のジルコニアの結晶相は、いずれも主として正方晶からなり、単斜晶が認められても5容量%以下であった。化学分析の結果、金属酸化物は完全に金属に還元されていることが認められた。

フロントページの続き

(72)発明者 新原 皓一

大阪府枚方市香里カ丘9丁目7番地香里合同
同宿舎1142

(72)発明者 中平 敦

大阪府吹田市青山台1丁目2番地C33-
307号

(72)発明者 関野 徹

大阪府豊中市西緑丘2丁目2番3-3415